

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-130394

(43)Date of publication of application : 13.10.1981

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

G11C 13/04

(21)Application number : 55-034239

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1980

(72)Inventor : MORI KOICHI  
NAKAO MASABUMI

### (54) RECORDING MATERIAL FOR INFORMATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the recording material for information which has enhanced sensitivity, signal-to-noise ratio and stability and is capable of producing minute patterns by a method wherein a metal-oxide stabilizing layer consisting of a homogeneous layer of a plurality of metal oxides is provided between a base plate and a metal recording layer.

CONSTITUTION: On the base plate such as a polyethylene film are sequentially provided (A) the metal-oxide stabilizing layer consisting of the homogenous layer of at least two metal oxides (preferably, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, PbO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, etc., the thickness of the layer being 30W300&angst;), (B) the metal recording layer of low toxicity (preferably, In, Bi, Sn, Pb, etc., the thickness being 200W600&angst;) and (C) a metal-compound stabilizing layer (preferably, oxide of Ge, Al, Si, etc. or fluoride of Ca, Mg, etc., the thickness being 20W300&angst;), to obtain the objective material.

EFFECT: When irradiating the material with laser beams, the edge parts by recorded holes exhibit no irregulaities.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**WEST****End of Result Set** Generate Collection Print

L9: Entry 57 of 57

File: DWPI

Oct 13, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-86418D

DERWENT-WEEK: 198147

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High sensitivity information recording medium - comprising substrate e.g. of PMMA, metal oxide stabilising layer and metal recording layer

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

ASAHI CHEM IND CO LTD

CODE

ASAH

PRIORITY-DATA: 1980JP-0034239 (March 18, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 56130394 A	October 13, 1981		007	

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24; G11C 13/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56130394A

BASIC-ABSTRACT:

In an information recording medium comprising a substrate, e.g. of glass, mica, Al alloy, polyester resin, PMMA, etc., a metal oxide stabilisation layer (I), a low-poisoning metal recording layer (II), and a metal cpd. stabilisation layer (III), the metal oxide stabilisation layer is formed of a homogeneous layer made of the oxides of Si, Al, Ge, Sb, Zr, Ta, Bi, Pb, Zn, Li, Mg, Ti, La, Ce, Y, Dy, Er, Gd, Hf and/or Sm (II) is formed of Bi, Sn, Pb, In, Au, Zn, Mg, Rh, Mn, Al, Ge, Ga and/or Sb, and (III) is formed of a homogeneous layer made of the oxides of at least 2 of Si, Al, Ge, Sb, Zr, Ta, Bi, Pb, Zn, Li, Mg, Ti, La, Ce, Y, Dy, Er, Gd, Hf and Sm.

Medium has high sensitivity, low toxicity and good stability, and is applicable to heat mode recording.

TITLE-TERMS: HIGH SENSITIVE INFORMATION RECORD MEDIUM COMPRISE SUBSTRATE PMMA METAL OXIDE STABILISED LAYER METAL RECORD LAYER

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLY METHYL POLYMETHACRYLATE

DERWENT-CLASS: A89 G05 P75

CPI-CODES: A12-D05; A12-L05A; G06-A; G06-F08; G06-H;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0500 0535 1291 2499 2675 2804 2809 2814

Multipunch Codes: 011 04- 074 077 081 082 143 144 435 472 525 62- 63&amp; 658 659 688 720

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-130394

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月13日

B 41 M 5/26

6906-2H

G 11 B 7/24

7247-5D

G 11 C 13/04

7922-5B

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑮ 情報の記録用部材

⑯ 発明者 中尾正文

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑰ 特 願 昭55-34239

⑱ 出 願 昭55(1980)3月16日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 森晃一

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

㉑ 代 理 人 弁理士 阿形明

## 明 細 書

1. 発明の名称 情報の記録用部材

2. 発明の範囲

1 基板上に、金属酸化物安定化層、低毒性の金属記録層及び金属化合物安定化層を順次積層した構造を有する情報の記録用部材において、該金属酸化物安定化層が2種以上の金属酸化物から成る均質な層で形成されていることを特徴とする情報の記録用部材。

2 金属酸化物安定化層が、Si, Al, Ge, Sb, Zr, Ta, Bi, Pb, Zn, Li, Mg, Ti, La, Ce, Y, Dy, Er, Gd, Hf及びBaからなる金属の酸化物から選ばれた2種以上の金属酸化物から成る均質な層で形成されている特許請求の範囲第1項記載の部材。

3 低毒性の金属記録層が、Bi, Sn, Pb, In, Au, Zn, Mg, Rh, Mn, Al, Ge, Ga及びSbからなる金属から選ばれた1又は2以上の金属で形成されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の部材。

4 金属化合物安定化層が、2種以上の金属酸化物から成る均質な層で形成されている特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の部材。

5 金属化合物安定化層が、Si, Al, Ge, Sb, Zr, Ta, Bi, Pb, Zn, Li, Mg, Ti, La, Ce, Y, Dy, Er, Gd, Hf及びBaから成る金属の酸化物から選ばれた2種以上の金属酸化物から成る均質な層で形成されている特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の部材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ヒートモード記録法に適用する情報の記録用部材に関するものである。

従来、レーザ光線などの高密度エネルギーをスポットに集束させて記録媒体に照射し、媒体の一部を融解あるいは蒸発により変形あるいは除去して記録を行う方法は、ヒートモード記録法として知られている。

このヒートモード記録法は、薬品などの処理液を必要としないドライタイプであること、リアル

タイム記録であること、高速かつ高コントラストで大容量記録が可能なこと、及び情報の追加書き込みができることなど多くの利点を有しているので、マイクロ画像、COM、ビデオディスク、コンビニーク・メモリーなどを幅広い応用が考えられている。

このようなヒートモード記録法に用いられる情報の記録用部材としては、これまでに金属などの無機部材及び染料、プラスチックなどの有機部材が提案されているが、記録感度の面で無機部材がよい。

しかし、ヒートモード記録部材の特性として、高 $\beta$ / $N$ （信号／雑音）比、安定性及び低感度による高感度と周波数要求され、これらの要求を全て満たす無機薄膜からなる記録部材は現在まだ開発されていない。すなわち、鉕、セレン、テルルなどを含むカルコゲン化合物を記録部材として用いたものは、感度及び $\beta$ / $N$ 比は一応の水準に達しているが、安定性及び毒性の面で問題があり、ビスマス、スズなどを用いたものは、感度及び毒性の点では問題はないが、 $\beta$ / $N$ 比及び安定性の

録法による情報の記録をする役割を果たし、灌漑と金属記録層の間に存在する金属酸化物安定化層及び金属配線層の上面に存在する金属化合物安定化層は、金属記録層の酸化などによる劣化を防止し、金属記録層を安定化すると共に、記録された情報を忠実にものとし、高 $\beta$ /N比を示すようにする役割を果たしている。

本発明においては、金属酸化物安定化層、金属記憶層及び金属化合物安定化層を支持する基板としては、ガラス、マイカ、アルミニウム合金などの無機材料及びポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリステレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどのポリマー、これらの変性ポリマー、コポリマー及びこれらのブレンドなどの有機材料からなるフィルム又は板をあげることが出来る。

ビデオディスクなどの基板自体の表面平滑性が記録された情報のS/N比に大きな影響を与える場合には、別の基板の上に上記の材料をスピンコートなどで均一に塗布した基板を用いるのが好まし

点で問題がある。

本発明者らは、高感度で、記録された情報が高 S/N 比を示し、安定性が良好で、かつ低消費電力のヒートモード記録用部材を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、低毒性の金属記録層の上面と下面に特定の金属化合物安定化層を設けることによりこの目的を達成しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、基板上に、2層以上の金属化合物から成る均質な層で形成されている金属化合物安定化層、低導性の金属記録層及び金属化合物安定化層を順次積層して成る記録用部材を提供するものである。

本発明の記録用部材を用いてヒートモード記録法により情報を記録すれば、感度は良好で、記録された情報比は高  $B/N$  比を示し、安定性も良好である。例えば、レーザービームを照射した場合、記録された孔のエッジ部分に乱れがなく、 $B/N$  比も高い。

本発明において、金銭記録簿はヒートモード記

50

特に好ましく用いられる種類としては、ポリエ  
スチルフィルム及びポリメチルメタクリレート板  
をあげる事ができる。

本発明において、金属記録層としては、記録材料としてすでに知られている全ての金属を用いることができるが、本発明の目的に従い低毒性の金属、例えば  $\text{In}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Bh}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Al}$  などが好ましく用いられる。そのなかでも、 $\text{In}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  などは低融点であり低反射率なので記録感度が高く、特に好ましい。また、このような金属を、共晶を生じ融点が低下するような組合せで、2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明において、金融記録層は、単一層であっても、複数層であってもよい。特に2層以上の金融帳を組み合わせて用いる場合には、2値以上の金融の組合からなる単一層であっても、数種類の単一金籍原が積層された複数層であっても、合金融と単一金籍層が積層された複数層であってもよい。記録された情報の孔形状を特に乱れのないものと

## 特開昭56-130394(3)

するためには、数種類の単一金属層を積層したものが好ましい。

また、金属の割合によって、積層の順序により、記録された情報の孔形状が特に秀れたものとなる場合があり、例えば、Bi-Bn の系においては、下層に Bi を上層に Bn を積層した場合、及び Bi-Pb の系においても、下層に Bi を上層に Pb を積層した場合などをあげることができる。

金属記録層には、本発明の目的を損わない限り、用いた金属の酸化物、特に低級酸化物を少量含んでいてもよい。

この金属記録層は、真空蒸着、スパッタリング、イオンブレーティング、電気めっき、無電解めっき、プラズマ蒸着などの薄膜形成技術によって形成しうる。

例えば、2種の金属からなる金属記録層を形成する方法としては、2種の金属からなる合金を蒸着させる方法、2種の金属を同時に蒸着させる方法及び先ず一方の金属を蒸着させ次に他方の金属を蒸着させる方法をあげることができる。

ことは知らしく、特に真空蒸着、スパッタリング法などで金属酸化物安定化層を形成する際、金属酸化物が分解あるいは還元されて低級酸化物を生じ、その表面状態が均一な表面張力をなすには不十分を程度に荒れてしまう。

その結果、得られた記録用部材は、例えばレーザービームを照射した際に記録された孔のエッジの形状が乱れた構造になり、 $\phi/\psi$ 比が低下する原因となるばかりでなく、記録部材の高温高圧下での安定性も不十分となる。従って、金属酸化物安定化層は2種以上の金属酸化物で形成されなければ本発明の目的を達成できない。

金属酸化物安定化層を形成するために用いられる金属酸化物としては、Ba, B, Mg, Al, Si, Ge, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Y, Zr, Nb, Te, Pb, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Bi, La, Hf, Ta, Ru, Ir, Tl, Pb, Bi, Dy, Er, Gd, Nd, Pr, Sm などの金属の酸化物、特に Bi, Al, Ge, Sb, Zr, Ta, Bi, Pb, Zn, Li, Mg, Ti, La, Ce, Y, Dy, Br, Gd, Hf, Sm などの金属の酸化物が好ましく用いられる。

上記の金属記録層の形成方法のうち、真空蒸着法が簡単でかつ再現性がよいので好ましいが、金属記録層の高温高圧下での安定性及び感度の点から、高真空中、特に  $10^{-7}$  Torr 以下での蒸着が好ましい。

金属記録層の膜厚は、用途に応じて決められるが、約  $100\text{\AA} \sim 5000\text{\AA}$ 、特に  $200\text{\AA} \sim 600\text{\AA}$  の範囲が好ましい。

ヒートモード記録部材として、金属記録層は、一般に、非晶質のものが望ましいとされているが、本発明の記録部材の金属記録層は、ほとんどX線回折図に結晶ピークが現われず、非晶質である。特に、蒸着速度が、例えば  $1\text{\AA}/\text{秒}$  以上の高速である場合によい結果が得られる。

本発明の記録用部材は、基板と金属記録層の間に金属酸化物安定化層を有している。この金属酸化物安定化層は、2種以上の金属酸化物を含有する均質な層で形成され、表面が均一なガラス層となっている。この金属酸化物安定化層を1種の金属酸化物で形成した場合は、均一なガラス層とする

特に好ましい金属酸化物としては、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を挙げるることができる。

このような金属酸化物は、2種以上組み合わせて用いられ、均質な層を形成する。

金属酸化物安定化層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法、プラズマ蒸着法などの薄膜形成技術を適用することができる。また、異なる単一金属からなるターゲットの複数個や、2種以上の金属を含むターゲットを用い、空気、酸素、酸素-アルゴンなどの気体による反応性スパッタリングによっても形成することができる。

薄膜の形成方法、例えば高真空中での電子ビーム蒸着において、低級酸化物、例えば  $\text{GeO}_2$  が金属酸化物安定化層に含まれる場合があるが、本発明の目的を妨げない範囲において差し支えない。

このような低級酸化物の生成を防止するためには、





作られた記録用ディスクを評価するため、半導体レーザーの光をレンズで集光し、ディスクを450rpmで回転させながら、 $10^{-6}$ 秒のパルス巾でレーザー光を変調しながらディスクに照射した。この照射により、ディスク上に円形の孔があき、その径は $1\mu$ であった。記録用部材の感度を孔があいた時のフィルム面上のレーザー光のパワーとして評価すると、この記録用ディスクの感度は5mWであった。孔形状はエッジ部の乱れがほとんどなく、スペクトルアナライザーによるS/N比として45dBの値が得られた。

この記録用ディスクは、60℃、70%RHの条件で30日経過後も感度及び孔形状の変化はなかった。

#### 比較例1

実施例1と同様にして、ポリメチルメタクリレート製のディスク状基板の上に $\text{GeO}_2$ からなる膜厚300Åの金属酸化物安定化層、Biからなる膜厚300Åの金属記録層及び $\text{GeO}_2$ からなる膜厚300Åの金属化合物安定化層を積層し、さらに膜厚0.2μの

#### 比較例2

実施例2と同様にして、厚さ120μのポリエステル上に $\text{BiO}_2$ からなる膜厚100Åの金属酸化物安定化層、 $\text{GeO}_2$ からなる膜厚50Å、次いでSn250Åからなる金属記録層、 $\text{BiO}_2$ からなる膜厚100Åの金属化合物安定化層を順次積層し、その上にフッ素系ゴム0.3μとポリエステル系ポリマー0.5μの保護層を塗布により形成して記録用フィルムを得た。

このフィルムを実施例2と同様にして評価したところ、感度は5mWで実施例2のフィルムと同じであったが、孔のエッジ部に乱れを生じ、S/N比は20dBであった。

#### 実施例3

$\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{GeO}_2$ のセザイク型ターゲットを用い、空気圧 $1 \times 10^{-6}$ Torrの圧力下で反応性スパッタリングを行い、厚さ120μのポリエステルフィルム上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{GeO}_2$ からなる厚さ300Åの物質な金属酸化物安定化層を形成した。

次に $2 \times 10^{-6}$ Torrの真空蒸着により、Bi200Å、Sn50Å、Bi100Åの金属記録層を順次形成

#### 特開昭56-130394(6)

ポリエステル保護層を塗布より積層した記録用ディスクを作成した。

このディスクの感度は7mWであり、S/N比は20dBであり、孔のエッジ部に乱れが認められた。

また、60℃、70%RHの条件で7日経過すると、感度及び孔形状の乱れが認められた。

#### 実施例2

厚さ120μのポリエステルフィルム上に、実施例1と同様の方法で、 $\text{ZrO}_2$ と $\text{BiO}_2$ からなる膜厚200Åの物質な金属酸化物安定化層、 $\text{GeO}_2$ 50Å、次いでSn250Åからなる金属記録層、 $\text{ZrO}_2$ と $\text{SiO}_2$ からなる膜厚100Åの金属化合物安定化層を順次積層し、その上にフッ素系ゴム0.3μとポリエステル系ポリマー0.5μの保護層を塗布により形成して記録用フィルムを得た。

このフィルムは、実施例1と同様の半導体レーザーでパルス巾 $10^{-6}$ 秒の光を照射したところ、直径1μの円形の孔があいた。フィルムの感度は5mWで、S/N比は35dBであった。

し、続いて、再び反応性スパッタリングにより $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{GeO}_2$ からなる厚さ300Åの金属化合物安定化層を形成した。

この積層体上に1μのポリウレタン系ポリマー層を塗布により形成して記録用フィルムを得た。

このフィルムについて、実施例2と同様の方法で評価したところ、感度は4.5mWで、S/N比は35dBであった。

また、60℃、70%RHの条件では、30日経過後に感度の低下が見られた。

#### 比較例3

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ターゲットを用いた以外は実施例3と同様にして厚さ120μのポリエステル上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる厚さ200Åの金属酸化物安定化層、Bi200Å、Sn50Å、Bi100Åの金属記録層、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる厚さ200Åの金属化合物安定化層、ポリウレタン系ポリマー1μを順次積層した記録用フィルムを作成した。

このフィルムの感度は8mW、S/N比は20dBであった。また、60℃、70%RHの条件下で



3日経過すると感度、孔形状とも劣化を始めた。

#### 実施例4

表面平滑性のよいポリメチルメタクリレートの基板上に、電子ビーム蒸着により、 $\text{TiO}_2$ と $\text{MgO}$ を同時に $2 \times 10^{-4}$  Torr下で蒸着し、厚さ $200 \text{ \AA}$ の金属酸化物安定化層を形成した。続いて、同一真空下で $\text{Bi}$   $200 \text{ \AA}$ 、 $\text{Pb}$   $50 \text{ \AA}$ からなる金属記録層を形成し、続いて、再び $\text{TiO}_2$ と $\text{MgO}$ からなる $200 \text{ \AA}$ の均質な金属化合物安定化層を形成した。

この上にポリビニルアルコール系三元ポリマーを塗布して $0.2 \text{ \AA}$ の保護層を形成した。

このようにして得られた記録用部材に、半導体レーザー光をレンズで集光し、 $10^{-8}$ 秒のパルスで照射したところ、直径 $1 \text{ \AA}$ の孔があいた。このフィルムの感度は $3.0 \text{ mW}$ 、 $S/N$ 比は $35 \text{ dB}$ であった。また、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70\% \text{ RH}$ の高湿高湿下でも、30日経過後にも何の変化も認められなかった。

この記録用部材に、クロウマスク（解像力 $503 \text{ 本/mm}$ ）を密着させ $10^{-8}$ 秒のパルス中のキセノ

用ディスクと全く同じ記録用ディスクを作成した。

このディスクの感度は $8 \text{ mW}$ 、 $S/N$ 比は $20 \text{ dB}$ であった。

#### 特開昭56-130394(7)

ンフラッシュ光を照射したところ、 $460 \text{ 本/mm}$ の高解像力のパターンを一般に得ることができた。

#### 比較例4

金属酸化物安定化層及び金属化合物安定化層が、 $200 \text{ \AA}$ の $\text{TiO}_2$ で形成されている以外は実施例4の記録用部材と全く同じ記録用部材を作成した。

この部材の感度は $5 \text{ mW}$ 、 $S/N$ 比は $20 \text{ dB}$ であった。

#### 実施例5

実施例4と同様にして、ポリメチルメタクリレートディスク上に $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{PbO}$ からなる厚さ $300 \text{ \AA}$ の均質な金属酸化物安定化層、 $\text{Bi}$   $300 \text{ \AA}$ 、 $\text{Sn}$   $100 \text{ \AA}$ からなる金属記録層、再び $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{PbO}$ からなる厚さ $200 \text{ \AA}$ の金属化合物安定化層を順次積層した記録用ディスクを作成した。

このディスクを実施例1と同様の方法で評価したところ、感度 $5 \text{ mW}$ 、 $S/N$ 比 $38 \text{ dB}$ であった。

#### 比較例5

金属酸化物安定化層及び金属化合物安定化層が $\text{PbO}$ 単独で形成されている以外は実施例5の記録

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明